

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-185687
(43)Date of publication of application : 02.07.1992

(51)Int.Cl. C09J201/00
C09J 4/00
C09J157/00
C09J183/05
C09J183/10
// C08F299/04
C08G 77/445

(21)Application number : 02-319846 (71)Applicant : KANEAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 21.11.1990 (72)Inventor : KUSAKABE MASATO
IWAKIRI HIROSHI
CHINAMI MAKOTO
IWAHARA TAKANAO
NODA KOJI
YONEZAWA KAZUYA

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive composition which has instant curability and is excellent in adhesion by mixing a plurality of specific compounds and a specific catalyst as major components.

CONSTITUTION: The title composition comprises a compound containing one or more alkenyl groups in the molecule, such as polyoxypropylene having a terminal allyl ether group obtained from polyoxypropylene glycol and allyl chloride, a compound containing two or more hydrosilyl groups, such as polypropylene oxide containing a hydrosilyl group obtained from the above polyoxypropylene having a terminal allyl ether group and a cyclic polysiloxane, and a hydrosilylating catalyst such as chloroplatinic acid as major components.

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-185687

⑬ Int. Cl. 5

C 09 J 201/00
4/00
157/00
183/05
183/10
// C 08 F 299/04
C 08 G 77/445

識別記号

J A Q
J B M
J D K
J G F
J G G
M R T
N U K

庁内整理番号

6770-4 J
7242-4 J
6770-4 J
6939-4 J
6939-4 J
7142-4 J
6939-4 J

⑭ 公開

平成4年(1992)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全15頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 平2-319846

⑯ 出 願 平2(1990)11月21日

⑯ 発明者 日下部 正人 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17 三青荘
 ⑯ 発明者 岩切 浩 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2-34
 ⑯ 発明者 千波 誠 兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6-512
 ⑯ 発明者 岩原 孝尚 兵庫県神戸市須磨区北落合1丁目1-324-403
 ⑯ 発明者 野田 浩二 兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21
 ⑯ 発明者 米沢 和弥 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11
 ⑯ 出願人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 ⑯ 代理人 弁理士 伊丹 健次

明 細田

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記の成分 (A) ~ (C) を主成分とする接着剤組成物：

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒。

2. 更にシランカップリング剤を含んでなる請求項1記載の接着剤組成物。

3. 成分 (A) が平均分子量500~5000のアルケニル基含有ポリエステルである請求項1又は2記載の接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は接着剤組成物に関し、さらに詳しくは、

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を

有する化合物、(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、及び、更にこれら (A) ~ (C) と (D) シランカップリング剤を必須成分とする接着剤組成物に関する。

(従来技術と課題)

自動車、電子産業、あるいは、医療、建築などの様々な広い分野において、二つの物体を接着させる場合、接着剤が使用される。近年、成形材料として使用される硬化性組成物も、その硬化体がプラスチックに接着される。こうした硬化性組成物として、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する有機重合体を含有してなる接着剤組成物が知られている。しかし、この組成物は硬化時に湿分を必要とし、硬化に長時間を要するという問題がある。この問題を解決するために、分子中に平均2個またはそれ以上のビニル基をもつポリオルガノシロキサンを、ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に

2個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンで架橋するものが開発され、その優れた耐候性、耐水性、耐熱性を利用して、接着剤組成物として使用される。しかし、この系はコストが高い、接着性が悪い、カビが発生し易い等の点からその用途に制限を受けている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はかかる実情に鑑み、研究の結果、これらの問題を解決して、即硬化性であり、且つ、接着性の高い接着剤組成物を提供するものである。

即ち、本発明は下記の成分(A)～(C)を主成分とする接着剤組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒

を内容とするものである。

本発明の(A)成分である、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物としては特

に制限はないが、低分子化合物から、有機重合体に至る、各種のものを用いることができる。アルケニル基としては特に制限はないが、式(I)



(R'は水素またはメチル基)

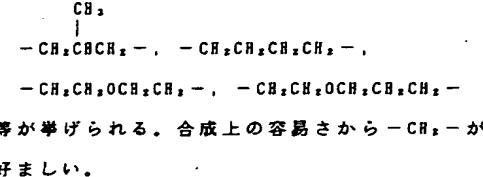
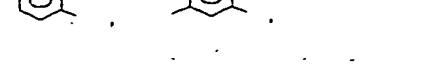
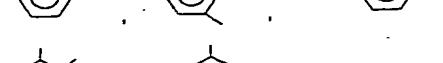
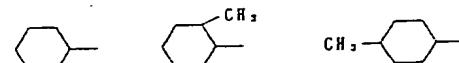
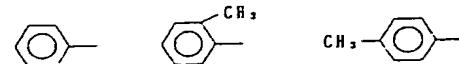
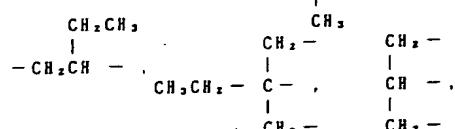
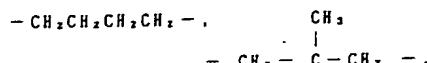
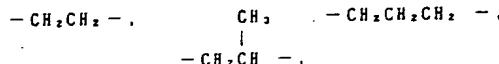
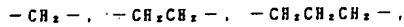
で示されるアルケニル基が好適である。

(A) 成分を具体的に記述すると、まず、式(II)



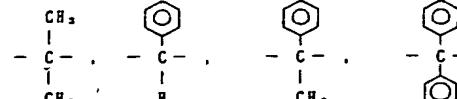
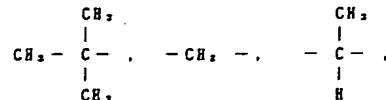
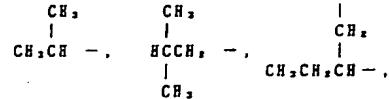
(R'は水素またはメチル基、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。R³は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエーテル結合を有する化合物が挙げられる。

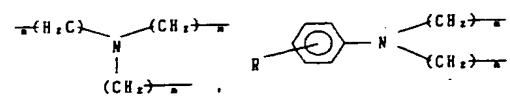
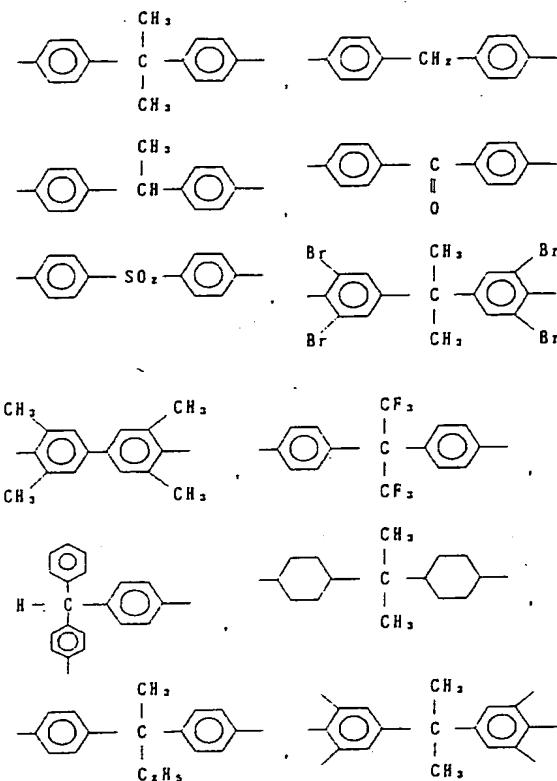
式(II)中、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基を表わすが、R²の中には、1個以上のエーテル結合が含有されていても構わない。具体的には、



等が挙げられる。合成上の容易さから-CH₂-が好ましい。

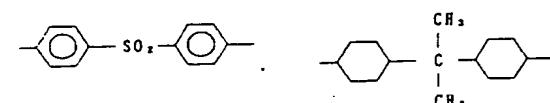
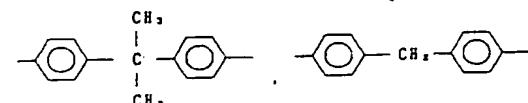
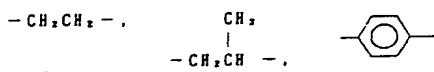
式(II)中、R³は芳香族または脂肪族系の有機基である。具体的に示すならば、





(nは2~10の整数)

などが挙げられる。これらのうちで、下記のものが好ましい。



R'は有機重合体であってもよく、各種のものを用いることができる。

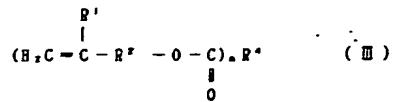
まず、ポリエーテル系重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用さ

れる。その他の主鎖骨格をもつ重合体としては、アジビン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合または、ラクトン類の開環重合でえられるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、ステレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとステレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、ステレン等との共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ステレン等とのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリ

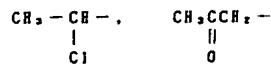
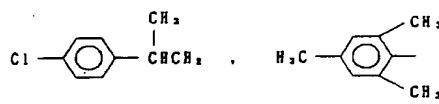
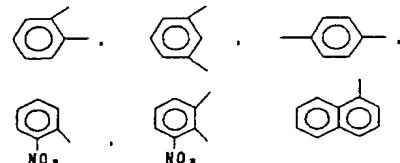
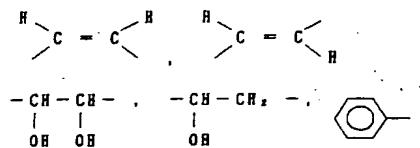
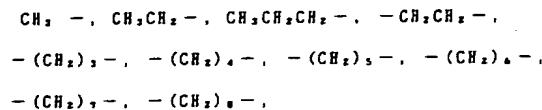
サルファイド系重合体、ε-カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジビン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、ε-アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されたポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

これらのうち、非常に高い剪断接着強度が得られるという点で、平均分子量が500~5000のポリエステル系重合体が好ましく、中でもポリカプロラクトンが特に好ましい。

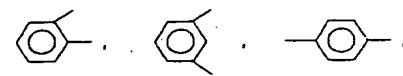
次に、一般式(Ⅲ)



(R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。R⁴は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエステル結合を有する化合物が挙げられる。式(Ⅲ)中、R²は式(Ⅱ)におけるR²と同一である。また、R⁴は、芳香族系または脂肪族系の1～4価の有機基である。具体的に示すならば、

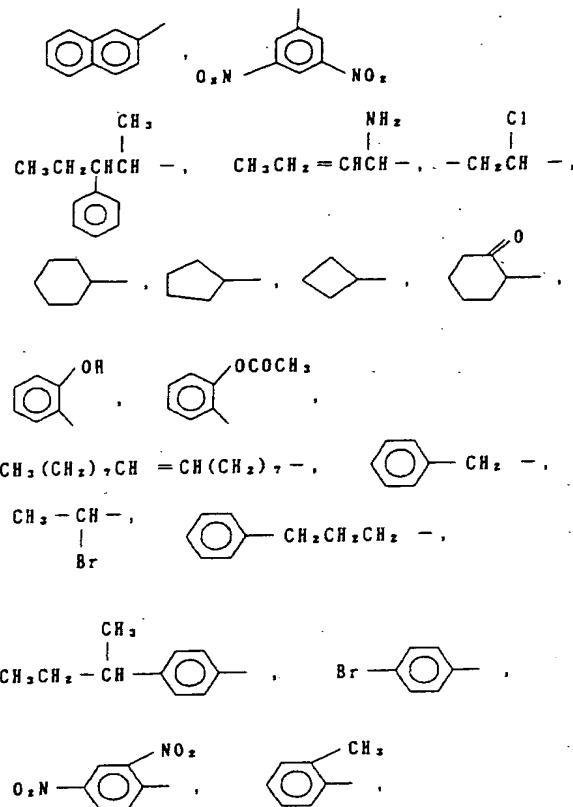


などが挙げられる。これらのうちで下記のものが好ましい。



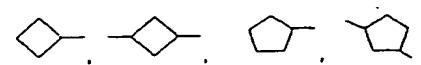
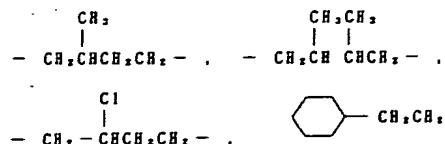
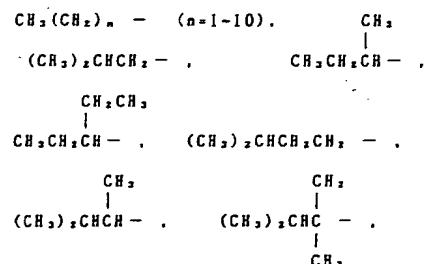
日本は有機重合体であってもよく、式(Ⅱ)のエーテル系化合物で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。それらのうち、非常にたしい剪断接着力が得られるという点で、ポリエステル系重合体が好ましく、特にポリカプロラクトンが好ましい。

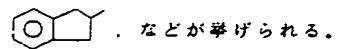
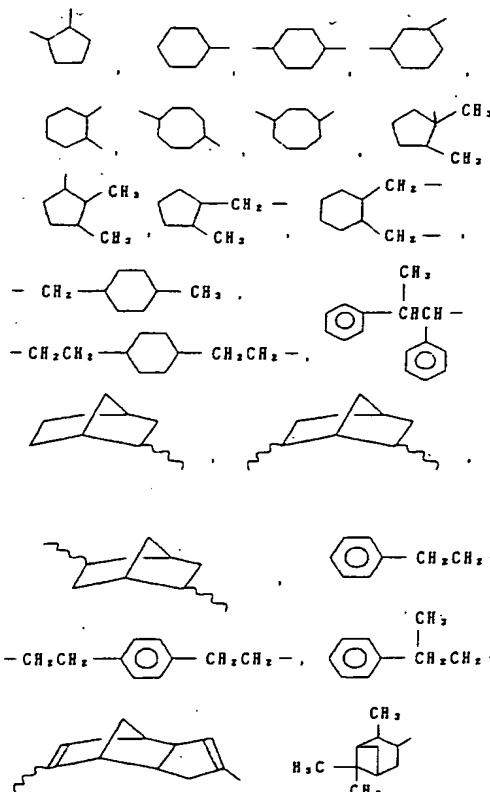
次に、一般式 (IV)



(R¹は水素またはメチル基、R³は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数)で示される化合物が挙げられる。

式(IV)中、R⁵は脂肪族または芳香族の有機基を表すが、具体的には、





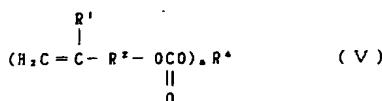
これらのうちで、 $-(CH_2)_n-$ ($n=1 \sim 10$)、



が好ましい。さらに、 $-(CH_2)_n-$ ($n=1 \sim 10$) が特に好ましい。

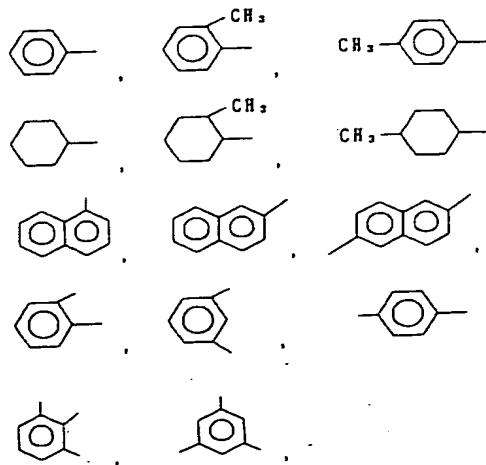
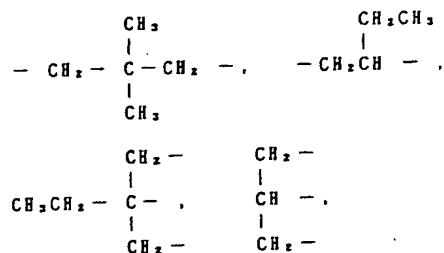
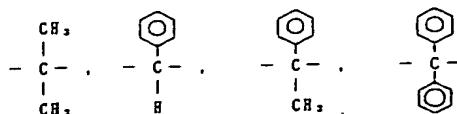
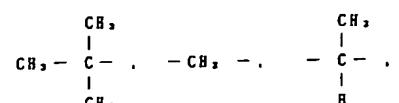
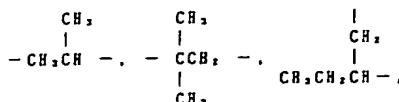
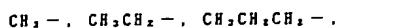
R^3 は有機重合体であってもよく、式(Ⅱ)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。それらのうち、ポリエステル系重合体が好ましく、特にポリカプロラクトンが好ましい。

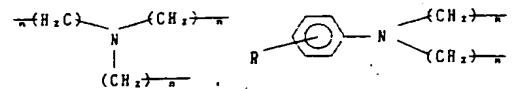
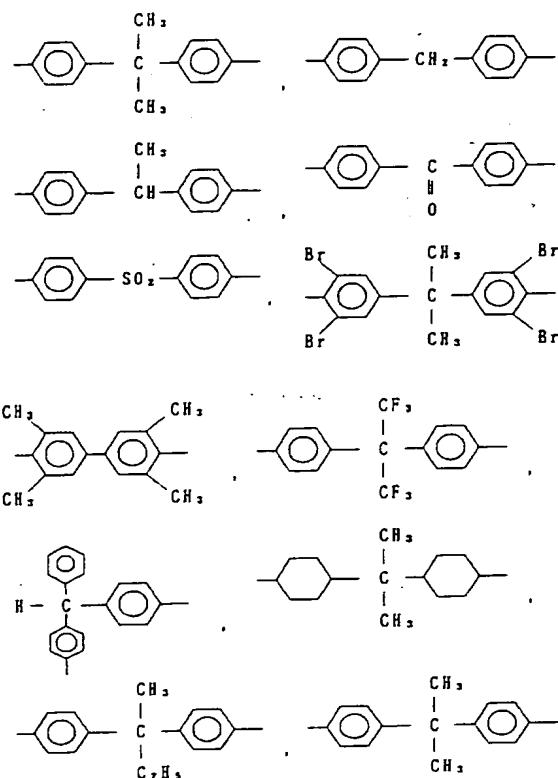
(A) 成分の具体例としては、さらに一般式(Ⅴ)



(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。 R^4 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数)で表される化合物カーボネット結合を有する化合物が挙げられる。

式中、 R^2 は、(Ⅱ)中の R^2 に同じである。また、 R^4 としては、





(nは2-10の整数)

-(CH2CH2O)nCH2CH2- (nは1-5の整数)

-CH3 CH3

-(CH2CHO)nCH2CH2- (nは1-5の整数)

-(CH2CH2CH2O)nCH2CH2CH2CH2- (nは1-5の整数)

-(CH2CH2CH2CH2O)nCH2CH2CH2CH2CH2- (nは1-5の整数)

等が挙げられる。これらのうち、下記のものが特

に好ましい。

-CH2CH2OCH2CH2-.

-CH2CH2OCH2CH2OCH2CH2-.

CH3 CH3

-CH2CH2OCH2CH2-

R*は有機重合体であってもよく、式(Ⅱ)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。これらのうちポリエステル系の重合体が好ましく、ポリカブロラクトンが特に好ましい。

(A) 成分として、有機重合体を使用する場合、

アルケニル基を重合体に導入する方法としては、種々提案されているものを用いることができるが、重合後に導入する方法と重合中に導入する方法ち大別することができる。

重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基、及び、アルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロラライド、アクリル酸プロマイド等のC₂～C₄の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルムート、アリルブロモホルムート等のC₂～C₄の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロラライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル

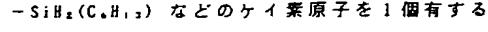
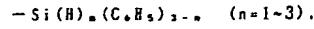
(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、ラジカル重合法で製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマー、アリルメルカブタン等のラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖、または、末端にアルケニル基を導入することができる。

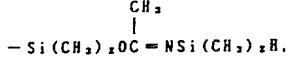
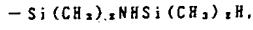
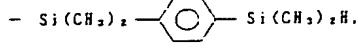
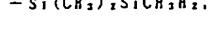
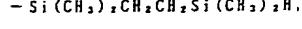
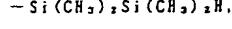
アルケニル基含有有機重合体は、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は、500～50000の任意のものが好適に使用できるが、1000～20000のものが特に好ましい。アルケニル基は分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する

場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

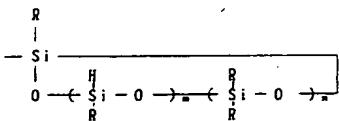
本発明の (B) 成分である、分子中に少なくとも 2 個のヒドロシリル基を有する有機化合物としては、特に制限はないが、ヒドロシリル基を含む具体的に例示するならば、



ヒドロシリル基、



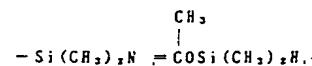
q は 0 又は 正の整数で、且つ $1 \leq m + n + p + q \leq 50$)



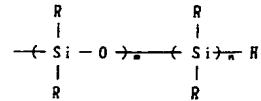
(式中、Rは上記に同じ、mは正の整、nは0又は正の整数で、且つ $2 < m + n < 50$)

などで示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ハイドロジェンポリシロキサンより誘導された基等が挙げられる。

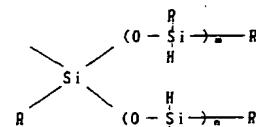
上記の各種のヒドロシリル基のうち、本発明のヒドロシリル基含有の有機化合物の、有機重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点から、ヒドロシリル基を構成する基の部分の分子量は500以下が望ましく、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、下記のものが好ましい。



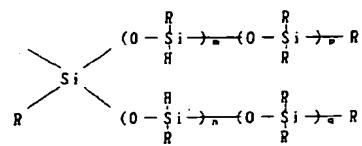
などのケイ素原子を2個含む基、



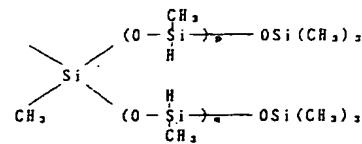
(式中、Rは、H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, および、炭素数が1~10の有機基より選ばれる基であり各々のRは同じでも異なっていてもよい。m, nは、正の整数で、かつ、 $2 \leq m + n \leq 50$)



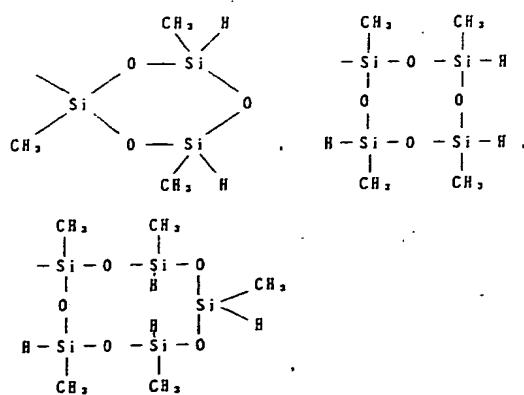
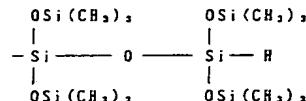
(B. 四. 乃是上記に同じ)

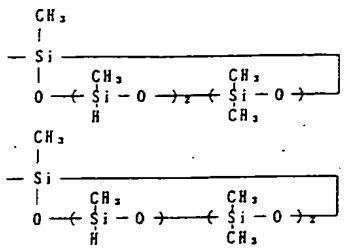


(式中、Rは上記と同じ、mは正の整、n, p,



(式中、 p は正の整数、 q は 0 又は正の整数であり、かつ $2 \leq p + q \leq 4$)

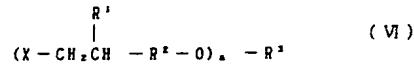




同一分子中にヒドロシリル基含有が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっても構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する化合物((A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の数が15より多くなると、(B)成分の安定性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、

ボイドやクラックの原因となる。

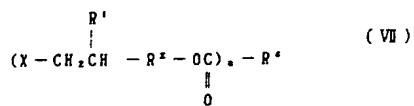
(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量のものから重合体にいたる各種の化合物を用いることができる。具体的に例示すると、式(VI)



(式中、Xは上記の、ヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(II)における、R¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。

)で表されるエーテル結合を有する化合物、

式(VII)



(式中、Xは上記の、ヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(III)における、R¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。

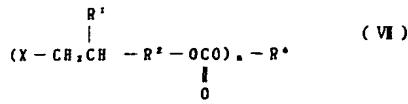
)で表されるエステル結合を有する化合物、

式(VIII)



(式中、Xは上記の、ヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²は、式(IV)における、R¹、R²とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表される炭化水素系の化合物、

さらに、式(IX)



(式中、Xは上記の、ヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(V)における、R¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるカーボネート結合を有する化合物を挙げることができる。

(B)成分として、有機重合体を用いる場合、重合体は線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のものが好適に使用できるが、500~20000のものが、特に好ましい。(B)成分のヒドロシリル基は、分子末

端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

(B)成分の製造方法としては特に制限はなく、任意の方法を用いれば良い。例えば、(i)分子内にSi-Cl基をもつ有機化合物をLiAlH₄、NaBH₄などの還元剤を処理してがご化合物中のSi-Cl基をSi-H基に還元する方法、(ii)分子内にある官能基Xを持つ有機化合物と分子内に上記官能基と反応する官能基Yおよびヒドロシリル基を同時に持つ化合物とを反応させる方法、(iii)アルケニル基を持つ有機化合物に対して少なくとも2個のヒドロシリル基を持つポリヒドロシリラン化合物を選択ヒドロシリル化することにより、反応後もヒドロシリル基を該化合物の分子中に残存させる方法などが考えられる。これらのうち、(ii)の方法が特に好ましい。

(A)成分と(B)成分の組合せとしては、任意にものを組み合わせができるが、(A)

成分と (B) 成分のいずれか一方または両方が有機重合体であることが好ましく、そのなかでも、ポリエステル系重合体が好ましい。(A) 成分と (B) 成分の両方が、低分子量化合物であると、組成物の粘度が低くなりすぎ、接着剤組成物としては好ましくない。

本発明の (C) 成分であるヒドロシリル化触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の単体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体 (例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$) ; 白金-ビニルシロキサン錯体 (例えば、 $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_2$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_n]$) ; 白金-ホスフィン錯体 (例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$) ; 白金-ホスファイト錯体 (例えば、 $\text{Pt}(\text{P(OPh})_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{P(OBu})_3)_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アシュピー (As

hby) の米国特許第 3 1 5 9 6 0 1 及び 3 1 5 9 6 6 2 号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー (Lamoreaux) の米国特許第 3 2 2 0 9 7 2 号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。更にモディック (Modic) の米国特許第 3 5 1 6 9 4 6 号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもかまわない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。

触媒量としては特に制限はないが、(A) 成分中のアルケニル基 1 mol に対して $10^{-1} \sim 10^{-6}$ mol の範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol の範囲で用いるのがよい。 10^{-6} mol より少ないと硬化が十分に進行しない。また、

ヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐植性であり、また、水素ガスが大量に発生して、硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol 以上用いない方がよい。

本発明においては、接着剤組成物が、貴金属触媒を用いた、アルケニル基に対する Si-H 基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が非常に速い。

(B) 成分であるヒドロシリル基含有化合物を上記の選択ヒドロシリル化により製造する場合、反応後にも (B) 成分中にヒドロシリル化触媒が含まれているので、一般にその安定性が良好でなく、長時間放置したり、湿分が混入したりすると、Si-H 基の SiOH 基への転化が起こり、粘度増大やゲル化等の現象がみられる。従って、(B) 成分の中に貯蔵安定性改良剤を含有させることが好ましい。このような化合物としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫酸化合物、蜜素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などを好適に用いることができる。貯蔵

安定性改良剤の使用量は (A) 成分及び (B) 成分に均一に分散する限りにおいてほぼ任意に選ぶことができるが、(B) 成分の Si-H 基含有化合物 1 mol に対し、 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ mol の範囲で用いることが好ましい。これは、 10^{-6} mol 以下だと (B) 成分の貯蔵安定性が十分改良されず、 10^{-1} mol 以上であると硬化を阻害するからである。貯蔵安定性改良剤は単独で用いても、また、2種以上を混合して用いてもよい。

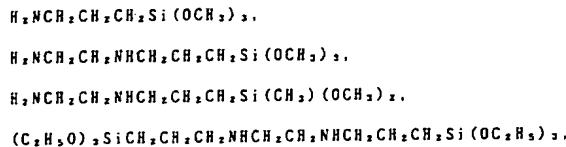
本発明においては、更に自己接着性を向上させる目的で、アクリル (メタクリル) 官能性シランカップリング剤、エポキシ官能性シランカップリング剤、アミノ (イミノ) 官能性シランカップリング剤等のシランカップリング剤が成分 (D) として組成物中に配合される。

アクリル (メタクリル) 官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシ

プロピルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが例示される。

エポキシ官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが例示される。

アミノ(イミノ)官能性シランカップリング剤の具体例としては、

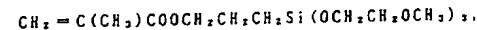
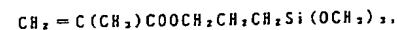


等のアミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシラン、前記アミノ基および(または)イ

ミノ基含有アルコキシシランと、



のようなエポキシシラン化合物との反応生成物、前記アミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシランと



のようなメタクリルオキシシラン化合物との反応生成物などが挙げられる。

シランカップリング剤の使用量は(A)成分と(B)の合計量100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、0.1~5重量部がさらに好ましい。

本発明の組成物には、さらに必要に応じて可塑剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加し、用途に応じた接着剤にすることができる。

〔実施例〕

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

合成例1

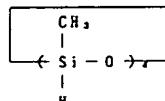
特開昭53-134095に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。

平均分子量3000であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを60°Cで搅拌し、プロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、110°Cで末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。

このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の9.2%がオレフィン基であった。E型粘度系による粘度は130ボイズ(40°C)であった。

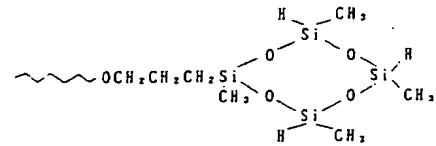
合成例2

搅拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた1&4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で液状ポリシロキサン



(信越化学製、LS 8600) 41.7 g (0.173 mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例1で合成した分子末端の9.2%がアリル基であるポリプロピレンオキシド300 g (アリル基のモル数0.069 mol)、トルエン230 ml、及び塩化白金酸触媒浴媒(H₂PtCl₆・6H₂O 1.0 g)をエタノール/1,2-ジメトキシエタン(1/9 V/V)9 Gに溶解したもの) 83 mlからなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラスコを70°Cに加熱し、該トルエン溶液を1分間に約2 mlの割合で5時間かけて滴下した。その後反応温度を80°Cに上げ、約6時間搅拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により定

量したところ、 1645 cm^{-1} の炭素-炭素2重結合が消失していることが確認された。反応混合物にジメチルアセチレンカルボキシレート (1.18 μL 、0.83 mmol) を添加した後、反応系中のトルエン及び未反応の過剰の環状ポリシロキサンを除去するために減圧脱気を80°Cで3時間行い、ヒドロシリル基を有するポリプロビレンオキシド約31.5 gが、淡黄色、粘稠な液体として得られた。E型粘度計による粘度は31.0ボイズ (40°C) であった。該ポリプロビレンオキシド中のヒドロシリル基はIRスペクトルで 2150 cm^{-1} の強い吸収として確認された。 300 MHz のNMRスペクトルを分析し、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ と $\text{Si}-\text{H}$ 一とを合わせたピークの強度と $\text{Si}-\text{H}$ のピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.31個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより1部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリプロビレンオキシドである。



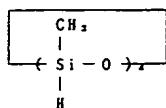
合成例3

300 g (0.1モル) の末端水酸基ポリカプロラクトン (数平均分子量3000)、24.0 g のビリジン、300 mLのTHFを攪拌棒、温度計、滴下ロート、窒素吹き込み管、冷却管を付設した丸底フラスコに仕込み、室温下、滴下ロートより32 g のクロルギ酸アリルを徐々に滴下し、その後50°Cに加熱し3時間攪拌した。生成した塩を濾過で除いた後150 mLのトルエンを添加し、200 mLの塩酸水溶液で洗浄、中和、濃縮することによりアリル末端ポリカプロラクトンを得た。得られたオリゴマーのVPO測定から数平均分子量は3200であった。 300 MHz のNMRのオレフィン部分のスペクトルよりアリル基の導入が確認できた。またヨウ素価滴定によるオレフィンの定量から1分子中に平均2.0個のアリル型不飽和

基が導入されていることを確認した。

合成例4

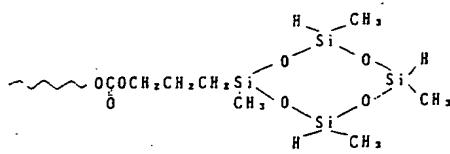
搅拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた300 mLの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学製、LS 8600) 34.55 g (0.1435 mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例3で合成した1分子中に平均2.0個のアリル基を有するポリカプロラクトン100 g (オレフィンのモル数0.0575 mol)、トルエン100 mL、及び塩化白金酸触媒溶媒 ($\text{B}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 g) をエタノール1 mL、1,2-ジメトキシエタン9 mLに溶解させた溶液) 60 μL からなるトルエン溶液を滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを70°Cに加熱し、該トルエン溶液を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、80°Cで約5時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析

法により定量したところ、 1645 cm^{-1} の炭素-炭素2重結合が消失していることが確認された。次に反応系中に残存している触媒を除去するため、シリカゲル (和光純薬製、ワコーゲルC-200) 10 g を室温で加え、2時間攪拌してフランシュ・カラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバボレートし、更に減圧脱揮を80°Cで3時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。該ポリカプロラクトン中のヒドロシリル基はIRスペクトルで 2150 cm^{-1} の強い吸収として確認された。また 300 MHz のNMRスペクトルで $\text{Si}-\text{H}$ のピークと $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、及び $\text{Si}-\text{CH}_2-$ とを合わせたピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.05個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより1部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリカプロラクトンである。

であった。



合成例 5

両末端ヒドロシリル基を有する水添添加ポリイソブレン（出光石油化学製、商品名エボール）300 g にトルエン 50 mL を加え共沸脱気により脱水した。t-BuOK 4.8 g を THF 200 mL に溶解したものを注入した。50 °C で 1 時間反応させた後、アリルクロライド 4.7 mL を約 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミ 30 g を加え、30 分間室温で攪拌した。滤過生成により約 250 g のアリル末端水添ポリイソブレンを粘稠な液体として得た。300 MHz ¹H NMR 分析により末端の 9.2% にアリル基が導入されていることが確認された。ヨウ素価より求めたオレフィンのモル数は 0.1072 mol / 100 g であった。また E 型粘度計による粘度は 30.2 ポイズ (32 °C)

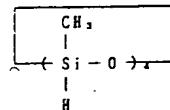
内へ仕込んだ。フラスコを 70 °C に加热し、該トルエン溶液を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80 °C で約 5 時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基を IR スペクトル分析法により定量したところ、1645 cm⁻¹ の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に反応系中に残存している触媒を除去するために、シリカゲル（和光純薬製、ワコーゲル C-200）5 g を室温で加え、2 時間攪拌してフラッシュカラムを用いて滤過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、滤液をエバボレートし、更に減圧脱気を 80 °C で 3 時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。E 型粘度計による粘度は 51.4 ポイズ (23 °C) であった。該水添ポリイソブレン中のヒドロシリル基は IR スペクトルで 2150 cm⁻¹ の強い吸収として確認された。また 300 MHz の NMR スペクトルで Si-H のピークと Si-CH₂ 及び Si-CH₃ とを合わせたピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン 1 分子当たり平均 1.2 個のヒド

* エボールの代表的な物性値（技術資料より）

水酸基含有量 (meq/g)	0.90
粘度 (cps/30 °C)	7.00
平均分子量 (VPO 測定)	2500

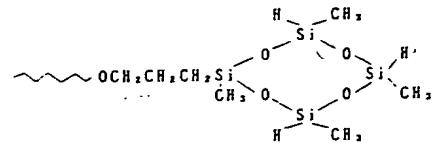
合成例 6

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3 方コック、冷却管を備え付けた 300 mL の 4 つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学製、LS 8600) 31.5 g (0.131 mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例 5 で合成した、分子末端の 9.2% がアリル基である水添ポリイソブレン 50 g (オレフィンのモル数 0.0536 mol)、トルエン 50 mL 及び塩化白金酸触媒溶媒 (H₂PtCl₆ · 6H₂O 1 g をエタノール 1 mL、1.2-ジメトキシエタン 9 mL に溶解させた溶液) 60 μL からなるトルエン溶液を滴下ロート

シリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有する水添ポリイソブレンである。



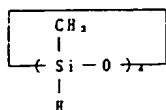
合成例 7

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3 方コック、冷却管を備えつけた 1 L の 4 つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下でトルエン 20 mL を仕込んだ。n-ブチルアクリレート 2.56 g、アリルメタクリレート 2.52 g、n-ドデシルメルカプタン 0.81 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 g、トルエン 100 mL よりなるモノマーのトルエン溶液を、トルエン連流下に、滴下ロートより約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間反応させた。該トルエン溶液をケイ酸アルミと処理した後、滤過助剤（珪藻土）を用いて吸引滤過す

ることにより、ほぼ透明な溶液を得た。この溶液をエバボレートし、更に 80 ℃で 3 時間減圧乾燥することにより、淡黄色の粘稠な液状オリゴマー約 26 g を得た。ヨウ素価滴定による重合体中のアリル基のモル数は 0.154 mol / 100 g、VPO による分子量は 3900 であった。分子量及びヨウ素価滴定によるアリル基のモル数より、重合体 1 分子中に平均して約 6.0 個のアリル基が導入されたことがわかった。

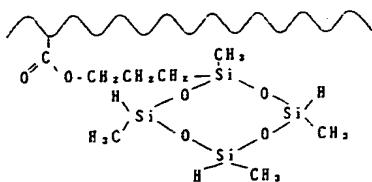
合成例 8

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた200mlの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学製、LS 8600) 9.26 g (3.85 mmol) 及びトルエン 20 mL をフラスコ内に仕込んだ。合成例 7 で合成したアリル基含有アクリル酸エストラゴン 1.0 g、塩化白金触媒溶液 (H₂PtCl₆)

Si - CH₂とを合わせたピークとの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均約1.2個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジエンポリシロキサンにより一部分分子量が増大した次式のような構造をもつヒドロシリル基含有のアクリル酸エステル系重合体である。



実施例 1 ~ 8

合成例1～8の重合体、塩化白金酸触媒、シランカップリング剤を用いて第1表の配合にしたがって接着剤用組成物を作成した。得られた組成物の接着剤としての評価を次のようにして行った。

結果を第1表に示した。

(1) 引張り剪断強度及び剥離接着強度の測定

引っ張り剪断強度測定用に、J I S K - 6 8

・ H_2O 1 g をエタノール 1 倍、1, 2-ジメトキシエタン 9 倍に溶解させた溶液) 1.6 mL をトルエン 3.0 mL に溶解したトルエン溶液を滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを 70°C に加熱し、該トルエン溶液を 1 分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80°C で更に 2 時間反応させた。この時点で、反応溶液中の残存アリル基を ^1R スペクトル分析法により定量したところ、164.5 cm^{-1} の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に、反応系中に残存している触媒を除去するためにシリカゲル (和光純薬製ワコ一ゲル C-200) 2 g を加え室温で約 30 分攪拌した後、フラッシュカラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するため、濾液をエバボレートし、更に減圧脱気を 80°C で 3 時間を行い、無色透明の粘稠な液体を得た。該アクリル酸エステル系重合体中のヒドロシリル基は ^1R スペクトルで 215.0 cm^{-1} の強い吸収として確認された。また 300 MHz の NMR スペクトルで Si-H のピークと Si-C-H₂ 及び

5.0に基づき、JIS H-4000のアルミニウム板A-1050P(100×25×2mmの試験片)を用い、第1表の組成物をヘラで塗布してから張り合わせ、手で圧着して試験サンプルを作成した。

剥離接着強度は、J I S K - 6 8 5 4 に基づき、T形剥離試験にて評価した。J I S H - 4 0 0 0 のアルミニウム板A - 1 0 5 0 P (200 × 25 × 0.1 mmの試験片) を用いて上記モセ張り合わせ、5 kgのハンドローラーを用いて長さ方向に往復しないように5回圧着して試験サンプルを作成した。

これらの試験サンプルを100°Cで10分間加熱硬化させ、引っ張り試験に供した。ただし、引っ張り速度は、剪断試験の場合は50 mm/min、T形剝離試験の場合は200 mm/min、に設定した。

(2) 硬化性試験

接着剤用組成物の1部をゲル化試験器の上に取り、所定温度でスナップアップタイム(ゴム弹性

体になるまでの時間)を測定した。

比較例1

両末端がジメトキシシリル基で封鎖されたポリプロピレンオキシド(分子量8000)、スズ系硬化触媒(日東化成樹脂U-220)、および3-アミノプロピルトリメトキシシランを第1表に示す割合で配合し、実施例1~8と同様にしてT型剥離強度、剪断強度を測定した。結果を第1表に示した。

第1表より、本発明の接着剤用組成物は、高温速硬化性であることがわかった。

第 1 表

		1	2	3	4	5	6	7	8	比較例1
(A) 成分		合成例1の化合物100部		合成例3の化合物100部		合成例5の化合物100部		合成例7の化合物100部		
(B) 成分		合成例2の化合物33部		合成例4の化合物33部		合成例6の化合物33部		合成例8の化合物33部		
(C) 成分 塩化白金酸		(A) 成分のアルケニル基に対し 5.0×10^{-4} 当量								
(D) 成 分	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(部)	0	5			0	5	0	5	
	3-アミノプロピルトリメトキシシラン(部)			0	5					5
T型剥離強度 (kgf/25mm)		1.06 AF	1.87 AF	2.01 AF	3.52 AF	0.43 AF	1.04 AF ⁴⁰ CF ⁵⁰	0.54 AF	1.41 AF ⁴⁰ CF ⁴⁰	1.51 AF
剪断強度 (kgf/cm)		6.81 AF	10.43 AF	64 AF	115 AF	7.23 AF	7.37 AF ⁴⁰ CF ⁴⁰	7.31 AF ⁴⁰ CF ¹⁰	20.9 AF	10.21 AF
スナップアップタイム		15 "	21 "	24 "	29 "	18 "	19 "	20 "	25 "	2' 05"

注1) 「部」は「重量部」を表す。

注2) (A) 成分のアルケニル基と (B) 成分のSi-H基のモル数が等しくなるよう量を配合した。

注3) AF: 界面剥離 CF: 凝集破壊

(発明の効果)

本発明によれば、即硬化性であるとともに接着性に優れた接着剤組成物が提供される。

特許出願人 錦潤化学工業株式会社

代理人 弁理士 伊丹 健次

